507133
Rec'd PCT/PTO 10 SEP 2004
10/507133

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年1 月15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/006229 A1

(51) 国際特許分類[7]: G11B 5/78, 5/738, 5/70, 5/842

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008387

(22) 国際出願日: 2003 年7 月2 日 (02.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-197891 2002 年7 月5 日 (05.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒567-8567 大阪府 茨木市 丑寅一丁目 1番８８号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 鉄太郎 (INOUE,Tetsutaro) [JP/JP]; 〒563-0038 大阪府 池田市 荘園2丁目1-18 Osaka (JP). 土井 嗣裕 (DOI,Tsugihiro) [JP/JP]; 〒567-0023 大阪府 茨木市 西河原1丁目18-520 Osaka (JP).

(74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA,Osamu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市中央区 城見１丁目３番７号 ＩＭＰビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MAGNETIC TAPE

(54) 発明の名称: 磁気テープ

(57) Abstract: A coating type magnetic tape comprising a tape-shaped nonmagnetic support and, superimposed thereon, an under nonmagnetic layer comprising nonmagnetic powder and a binder and an upper magnetic layer comprising ferromagnetic powder and a binder, wherein an intermediate coupling layer of 10 nm to less than 50 nm average dry thickness consisting essentially of a binder is provided immediately beneath the upper magnetic layer. The average dry thickness (d) of the upper magnetic layer is in the range of 5 to 100 nm. The rectangular ratio measured in the longitudinal direction of the upper magnetic layer is 0.8 or greater. With respect to this magnetic tape, not only the thickness of magnetic layer but also the interfacial fluctuation at the interface of the magnetic layer and the intermediate coupling layer lying therebeneath can be regulated with the result that lowering of the PW50 value of isolated waveform and reduction of modulation noise can be accomplished to thereby realize excellent C/N characteristics.

(57) 要約: テープ状の非磁性支持体上に、非磁性粉末および結合剤を含有してなる下層非磁性層と、強磁性粉末および結合剤を含有してなる上層磁性層とを有する塗布型の磁気テープにおいて、上層磁性層の直下に、実質的に結合剤のみを含む平均乾燥厚みが１０ｎｍ以上５０ｎｍ未満の中層結合層を設ける。上層磁性層の平均乾燥厚みｄは５ｎｍ以上１００ｎｍ以下にする。また、上層磁性層の長手方向の角形比が0.８以上にする。この磁気テープは、磁性層の厚みと、磁性層と直下の中層結合層との界面における界面変動を制御することができ、その結果、孤立波形のＰＷ５０値の低減と変調ノイズの低減とが図られて良好なＣ／Ｎ特性を示す。

WO 2004/006229 A1

明　細　書

磁気テープ

技術分野

本発明は、磁気テープに関し、とりわけ、例えばコンピュータのデータバックアップ用として好適に用いられる塗布型磁気テープに関する。

背景技術

磁気テープには、オーディオテープ、ビデオテープ、コンピューターテープなど種々の用途があるが、特にデータバックアップ用テープの分野では、バックアップの対象となるハードディスクの大容量化にともない、１巻当たり数１０ＧＢ～１００ＧＢの記録容量のものが商品化されている。また、１００ＧＢを超える大容量バックアップテープが提案されており、その高記録密度化は不可欠である。

このような高記録密度化に対応するため、磁気テープを製造するに際しては、微粒子化しかつ磁気特性を向上させた強磁性粉の使用、強磁性粉の充填性および分散性のさらなる向上が必要であり、また、短波長記録になればなるほど、記録・再生時の反磁場による減磁を小さくするために磁性層厚さを小さくすることが必要となってきている。

強磁性粉の磁気特性の改善にあたっては、磁性層の残留磁化の大きい方が高出力化に望ましい。このため、磁性粉として、従来の酸化物磁性粉やコバルト含有酸化鉄磁性粉に代わり、強磁性鉄系金属粉を用いることが主流になりつつあり、例えば保磁力（Ｈｃ）が１１９ｋＡ／ｍ（１５００Ｏｅ）以上の強磁性鉄系金属粉が提案されている（特開平５－２３４０６４号公報、特開平６－２５７０２号公報、特開平６－１３９５５３号公報など）。また、軸比（長軸長／短軸長）が１～２の本質的に球状ないし楕円状の、希土類－鉄―ホウ素系磁性粉末（特開２００１－１８１７５４号公報）、希土類－鉄系磁性粉末（特開２００２－５６５１８号公報）のような希土類－鉄系磁性粉末も提案されている。これらの磁性粉末に使用される希土類元素としては、イットリウム、イッテルビウム、セシウム、プラセオジム、サマリウム、ランタン、ユーロピウム、ネオジム、テルビウムなどから選ばれる少なくとも１種の元素が用いられるが、その中でも、ネオジム

（Ｎｄ）、サマリウム（Ｓｍ）、テルビウム（Ｔｂ）、イットリウム（Ｙ）が、好ましく使用されている。さらに、$Fe_{16}N_2$相を主相としたＢＥＴ比表面積が１０m^2／ｇ以上の本質的に球状（球状や立方体形状）の窒化鉄系磁性粉末（特開２０００－２７７３１１号）も知られている。これらの本質的に球状ないし楕円状の磁性粉末の保磁力は、８０ｋＡ／ｍ以上である。

強磁性粉を用いた磁性層の磁気特性を改善するには、強磁性粉の分散性の向上が効果的である。強磁性粉の分散性を向上させる手段としては、スルホン酸基、リン酸基またはこれらのアルカリ金属塩などの極性官能基を有する結合剤を用いたり、結合剤とともに低分子量の分散剤を併用したり、また磁性塗料の混練分散工程を連続的に行ったり、分散後に潤滑剤を後添加するなどの手段が提案されている（たとえば、特開平２－１０１６２４号公報、特開平３－２１６８１２号公報、特開平３－１７８２７号公報、特開平８－２３５５６６号公報など）。

また、磁気特性を改善するためには磁性粉の高充填化も必要となる。一般に、磁性層における単位面積当たりの磁性粉充填量は、Ｍｒｔ値（磁性層の残留磁束密度と磁性層厚さとの積の値。以下、単に「Ｍｒｔ」とも表すことがある。）で代表され、この値が大きいほど再生出力が高くなる。しかし、Ｍｒｔを大きくすると、同時に孤立波形のＰＷ５０値も大きくなってしまう。ここで、ＰＷ５０値とは、孤立再生波形、すなわち１パルスの記録電流によって磁気記録媒体に記録した信号の再生波形のピーク半値幅を長さ単位で表した値である。以下、単に「ＰＷ５０」とも表すことがある。ＰＷ５０が大きくなることは信号の分解能が落ちることを意味するので、高記録密度では記録再生できないことになる。このため、Ｍｒｔをいたずらに大きくすることはできない。

一方、最近のＭＲヘッド（磁気抵抗効果型素子を利用した再生用の磁気ヘッド）を用いた再生システムの発達により、記録波長の更なる短波長化が進められており、例えばデジタルデータストレージシステムの最新機器においては５００ｎｍ以下の最短記録波長が採用されている。ＭＲヘッドを採用する場合、各ＭＲ素子（磁気抵抗効果型素子）に対する適切なＭｒｔ値を超えるとＭＲ素子の飽和が起こり、出力はほとんど増加しないのにも関わらず、バックグラウンドとして存在するノイズの増加分の方が大きくなる。このため実際の信号再生時に検出さ

れるＣ／Ｎの値は小さくなってしまい、良好な電磁変換特性が得られなくなる（たとえば特許第３０４６５７９号公報、特開平１０－１３４３０６号公報参照）。このため、残留磁束密度を変化させないとすると、磁性層厚さは最短記録波長の１／３程度以下が必要とされており、上記のような磁気記録再生システムにおいては、磁性層厚さを１００ｎｍ以下の極めて薄層とする必要がある。

ところで、上記のような磁性層の高性能化の他に、短波長記録に適した磁気記録媒体の構造とするため、磁性層と非磁性支持体の間に下層非磁性層を設け、磁性層を６００ｎｍ以下の薄層とすることが提案されている（特開平５－２３４０６３号公報）。これらの磁気記録媒体は、上層磁性層を薄層化することによるＭｒｔ値の適切化、自己減磁損失・再生損失の低減とともに、磁性層の薄層化による走行性・耐久性の低下を改善することを目的としている。

更にＭＲヘッドを用いたシステムにおいては、磁化反転体積中に含まれる強磁性粉の数が多い方が、低ノイズ化を実現できて高いＣ／Ｎが得られ、高記録密度に対して有利となってくる。このため磁性粉の長軸長が１００ｎｍ以下である超微粒子粉を用いることが必要となってくる。

しかしながら、上記のような下層非磁性層を設けることによる磁性層薄膜化にも限界がある。実際、１００ｎｍ以下の磁性層の作製は、膜厚制御及び生産性の観点から難しく、たとえ１００ｎｍに近い膜厚で磁性層が作製できたとしても、上層磁性層と下層非磁性層との界面における界面変動を５０ｎｍ以下に制御することは非常に困難である。この上下層界面の変動が大きいと、変調ノイズ（キャリア周波数近傍ノイズ）が高くなり、良好な電磁変換特性を得ることができなくなる。

また特開平５－２９０３５３号公報には上層磁性層と下層非磁性層との間に中間層を設けることが提案されている。しかし、これは上層磁性層を斜めないし垂直方向に配向させることを目的としたもので、厚みが１００～８００ｎｍで、上層磁性層と中間層との界面の変動は逆に非常に大きくなる。また、中間層が厚くなると下層非磁性層から潤滑剤を上層磁性層に供給することができなくなるために磁気テープの耐久性が低下する。

発明の開示

本発明は、上記のような従来技術の問題を解決しようとするもので、その目的は、小さいＰＷ５０値と高いＣ／Ｎを示す、電磁変換性に優れた磁気テープを提供することにある。

本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討した結果、上層磁性層の直下に実質的に結合剤（バインダ樹脂）だけを含む平均乾燥厚みが１０ｎｍ以上５０ｎｍ未満の中層結合層を設けることで、上層磁性層の膜厚を１００ｎｍ以下に制御し、かつ両者の界面変動を小さく抑えることができ、結果、良好な電磁変換特性が得られることを見いだした。

すなわち、本発明は、テープ状の非磁性支持体上に、非磁性粉末および結合剤を含有してなる下層非磁性層と、強磁性粉末および結合剤を含有してなる上層磁性層とを有する塗布型の磁気テープであって、

上層磁性層の直下に、実質的に結合剤のみを含む中層結合層が設けられており、

上層磁性層は、中層結合層が湿潤状態にあるうちに設けられたものであり、

上層磁性層の平均乾燥厚みｄが５ｎｍ以上１００ｎｍ以下であり、中層結合層の平均乾燥厚みが１０ｎｍ以上５０ｎｍ未満であり、上層磁性層の長手方向の角形比が0.８以上であることを特徴とする磁気テープを提供する。

なお、中層結合層は、実質的に結合剤のみを含む構成とするが、ここでいう「実質的に」とは、塗料の分散性を高める分子量１０００以下の低分子の有機物、および電気伝導度調節用の無機物の合計が乾燥重量基準で３重量％以下であるという意味である。

中層結合層を構成する結合剤としては、好ましくは、有機溶剤または水に可溶性の有機高分子を用いることができる。中層結合層は、好ましくは、下層非磁性層が湿潤状態にあるうちか又は下層非磁性層の塗布乾燥後に設ける。

幅方向に沿って測定した、上層磁性層と中層結合層との界面における界面変動の最大値をＰＶｔとしたときに、この値ＰＶｔと前記上層磁性層の平均乾燥厚みｄとの比（ＰＶｔ／ｄ）が０．５未満［（ＰＶｔ／ｄ）＜0.5］であると、上層磁性層と中層結合層との界面が平滑になるので好ましい。また、長手方向に沿って測定した、上層磁性層と中層結合層との界面における界面変動の最大値をＰＶｍとしたときに、この値ＰＶｍと前記上層磁性層の平均乾燥厚みｄとの比（ＰＶ

m／d）が０．５未満［（ＰＶm／d）＜0.5］である場合も、上層磁性層と中層結合層戸の界面が平滑になるので好ましい。

上層磁性層の表面の中心線平均粗さ（Ｒａ）は、好ましくは0.５～５ｎm、より好ましくは４ｎm以下、最も好ましくは１～３ｎmの範囲である。Ｒａが５ｎmを超えると磁気ヘッドと媒体間のスペーシングが大きくなり、十分な再生出力を得ることが出来なくなるためである。また、あまりに表面平滑性が良くなり、Ｒａが0.５ｎm未満になると、磁気ヘッドと媒体間の摩擦係数が高くなり、走行性、耐久性を劣化させてしまう。

また、上層磁性層の残留磁束密度（Ｂｒ）は、好ましくは0.３～0.５Ｔ、より好ましくは0.３２Ｔ以上、最も好ましくは0.３５～0.４Ｔの範囲である。Ｂｒが0.３Ｔ未満であると、磁気記録媒体からの漏れ磁束が小さくなり、十分な再生出力を得ることが出来なくなる。またＢｒが0.５Ｔより大きくなるとＭｒｔの値も大きくなるので、ＰＷ５０値が大きくなってしまう。

発明の実施の形態

本発明は、主としてデジタル記録用の磁気テープに適用される。本発明磁気テープにおいては、非磁性支持体の少なくとも一方の面に下層非磁性層が設けられており、その上に中層結合層と上層磁性層がこの順に設けられている。特に高い走行信頼性を必要とする場合には、非磁性支持体の他方の面、つまり前記下層非磁性層と中層結合層と上層磁性層とからなる表層塗布層の形成されている面とは反対側の面に、バックコート層を設けることができる。以下、本発明の磁気テープについてさらに具体的に説明する。

〈非磁性支持体〉

本発明においては、テープ状の非磁性支持体を使用する。使用する非磁性支持体は、好ましくは、その長手方向のヤング率が5.９ＧＰａ（６００kg／mm^2）以上で、かつ幅方向のヤング率が3.９ＧＰａ（４００kg／mm^2）以上であり、より好ましくは、長手方向のヤング率が9.８ＧＰａ（１０００kg／mm^2）以上、かつ幅方向のヤング率が7.８ＧＰａ（８００kg／mm^2）以上である。非磁性支持体の長手方向のヤング率が5.９ＧＰａ（６００kg／mm^2）未満では、テープ走行が不安定になる。非磁性支持体の幅方向のヤング率が3.９ＧＰａ（４００kg

／mm²）未満では、テープのエッジダメージが発生しやすくなる。

このような特性を満足する非磁性支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、二軸延伸の芳香族ポリアミドフィルム、芳香族ポリイミドフィルム等がある。なお、非磁性支持体の厚さは、用途によって異なるが、通常２～７μｍのものが使用される。より好ましくは2.５～4.５μｍである。非磁性支持体の厚さが２μｍ未満では製膜が難しく、またテープ強度が小さくなり、７μｍを超えるとテープ全厚が厚くなり、テープ１巻当りの記録容量が小さくなる。また、非磁性支持体の前記一方の面（表層塗布層形成面）の表面中心線平均粗さ（Ｒａ）は、好ましくは2.５ｎｍ以上２０ｎｍ以下である。Ｒａが２０ｎｍ以下であれば、下層非磁性層を薄くしても下層非磁性層表面および磁性層表面の凹凸が小さくなる。またＲａが2.５ｎｍより小さくなると、生産時にベースフィルムを搬送することが困難になり、生産性が悪くなる。

〈下層非磁性層〉

下層非磁性層には、強度を高める目的で非磁性の無機質粉末を含有させる。この無機質粉末としては、金属酸化物、アルカリ土類金属塩等、特に金属酸化物が好ましい。具体的には、酸化鉄が好ましく、粒径が５０～４００ｎｍの酸化鉄がより好ましい。酸化鉄の添加量は、全無機質粉体の重量を基準にして３５～８３重量%が好ましい。粒径が５０ｎｍ未満では均一分散が難しく、４００ｎｍを超えると下層非磁性層とその直上の上層磁性層との界面の凹凸が増加する。また、添加量が３５重量%未満では塗膜強度向上効果が小さく、８３重量%を超えると反って塗膜強度が低下するためである。

加えて、下層非磁性層には、アルミナ、特にコランダム相を主体とするアルミナを添加することが好ましい。アルミナの添加量は、全非磁性粉体の重量を基準にして、好ましくは２～３０重量%、より好ましくは８～２０重量%、特に好ましくは１１～２０重量%である。アルミナの添加量が２重量%未満では塗料流動特性が不充分となり、３０重量%を超えると下層非磁性層とその直上の上層磁性層との界面の凹凸が大きくなる。添加するアルミナの粒径は、好ましくは１００ｎｍ以下、より好ましくは１０～１００ｎｍ、特に好ましくは３０～９０ｎｍ、最も好ましくは５０～９０ｎｍである。アルミナの粒径が１００ｎｍを超えると、

前記一方の面（表層塗布層形成面）の表面粗さが２０ｎｍ以上の平滑度の低い非磁性支持体を使用し、かつ下層非磁性層の厚さを1.５μｍ以下と薄くしたような場合に、下層非磁性層表面の平滑効果が不充分になる。また、前記コランダム相を主体とするアルミナ（α化率：３０％以上）を使用すると、θ－，δ－やγ－アルミナ等を使用した場合に比べて、少量で下層非磁性層のヤング率が高くなり、テープ強度が増す。また、テープ強度も高くなることで、テープエッジの波打ち（エッジウイーブ）による出力のばらつきも改善される。

なお、上記粒径のアルミナと共に、全無機質粉体の重量を基準にして３重量％未満の１００～８００ｎｍのαアルミナを添加してもよい。

下層非磁性層には、導電性向上を目的にカーボンブラック（ＣＢ）を添加することができる。添加するカーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等を使用できる。通常は、粒径が５～２００ｎｍのものが使用されるが、粒径１０～１００ｎｍのものが好ましい。カーボンブラックがストラクチャーを持っているため、粒径が１０ｎｍ以下になるとカーボンブラックの分散が難しく、１００ｎｍ以上では平滑性が悪くなる。カーボンブラックの添加量は、カーボンブラックの粒径によって異なるが、当該下層非磁性層中の全非磁性粉末に対して１５～４０重量％が好ましい。カーボンブラックの添加量が１５重量％未満では、導電性向上効果が乏しく、４０重量％を超えると効果が飽和する。好ましくは、粒径１５～８０ｎｍのカーボンブラックを１５～３５重量％使用し、より好ましくは、粒径２０～５０ｎｍのカーボンブラックを２０～３０重量％使用する。このような粒径のカーボンブラックを上記の量で添加することにより電気抵抗が低減され、静電ノイズの発生やテープ走行むらが小さくなる。

下層非磁性層の厚みは、通常、３００～３０００ｎｍ、より好ましくは５００～２０００ｎｍである。厚みが３００ｎｍ未満の下層非磁性層は塗布により形成することが難しく、生産性が悪くなり、一方、厚みが３０００ｎｍを超えるとテープ全厚が厚くなり、テープ１巻当りの記録容量が小さくなる。また、非磁性支持体と下層非磁性層との間には密着性向上のために公知の下塗層を設けてもよい。その場合の下塗層の厚みは、好ましくは１０～２０００ｎｍ、より好ましくは５

０～５００ｎｍである。

〈上層磁性層〉

上層磁性層は、結合剤に強磁性粉末を分散させた構成で、この層が磁気記録層となる。上層磁性層に添加する強磁性粉末としては、強磁性鉄系金属粉を使用するのが好ましい。その保磁力は、好ましくは１３５～２７９ｋＡ／ｍ（１７００～３５００Ｏｅ）であり、飽和磁化量は、好ましくは９０～２００Ａ・m^2／kg（９０～２００ｅｍｕ／ｇ）、より好ましくは１００～１８０Ａ・m^2／kg（１００～１８０ｅｍｕ／ｇ）である。なお、この強磁性鉄系金属粉の磁気特性と、上層磁性層の磁気特性（後述する）は、いずれも試料振動形磁束計で外部磁場１．２７ＭＡ／ｍ（１６ｋＯｅ）での測定値をいうものである。

強磁性鉄系金属粉の平均長軸長は、好ましくは１０～１００ｎｍ、より好ましくは２０～６０ｎｍである強磁性鉄系金属粉の平均長軸長が１００ｎｍより大きいと、粒子の大きさに基づく粒子ノイズが大きくなり、Ｃ／Ｎ特性を向上させることが困難になる。また、平均長軸長が１０ｎｍ未満となると保磁力が低下し、同時に磁性粉の凝集力が増大するため塗料中への分散が困難になる。なお、上記の平均長軸長は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）にて撮影（倍率は１０万倍）した写真から粒子サイズを実測し、１００個あたりの平均値により求めたものである。また、この強磁性鉄系金属粉のＢＥＴ比表面積は、好ましくは３５～８５m^2／ｇ、より好ましくは４０～８０m^2／ｇ、最も好ましくは５０～７０m^2／ｇである。

本発明においては、上層磁性層の平均乾燥厚みｄは、５ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。上層磁性層の平均乾燥厚みｄが５ｎｍ未満では、磁性層を形成することは非常に困難であり、生産性が大変悪くなるためと、磁性層からの漏れ磁界が小さいためにヘッド出力が小さくなる。上層磁性層の平均乾燥厚みｄが１００ｎｍを超えると、厚み損失によりヘッド出力が小さくなるためとＭｒｔの値も大きくなり、ＰＷ５０値が大きくなって、高記録密度の磁気記録が出来なくなってしまう。上層磁性層の平均乾燥厚みｄは、好ましくは１０ｎｍ以上９０ｎｍ以下、り好ましくは２０ｎｍ以上６０ｎｍ以下である。

上層磁性層の保磁力は、好ましくは、ヘッド走行方向で１３５～２７９ｋＡ／

ｍ（１７００～３５００Ｏｅ）、残留磁束密度はテープ長手方向で0.３０Ｔ（３０００Ｇ）以上である。なお、0.５Ｔ（５０００Ｇ）を超えるものは製造がむずかしので、実際上、残留磁束密度の上限は0.５Ｔ（５０００Ｇ）である。上層磁性層の保磁力が１３５ｋＡ／ｍ未満では、反磁界によって出力が減少し、２７９ｋＡ／ｍを超えるとヘッドによる書き込みが困難になる。残留磁束密度が0.３０Ｔ未満では出力が低下する。より好ましくは、保磁力が１５９～２３９ｋＡ／ｍ（２０００～３０００Ｏｅ）、残留磁束密度が0.３５～0.５Ｔ（３５００～５０００Ｇ）である。

ＭＲヘッドを再生ヘッドとして用いるシステムに本発明磁気記録媒体を供する場合には、上層磁性層の長手方向の残留磁束密度と磁性層膜厚との積であるＭｒｔ値が７２ｎＴｍ（5.７ｍｅｍｕ／cm^2）以下であり、角形比が0.８０以上であることが好ましい。Ｍｒｔ値が７２ｎＴｍを超えると、ほとんどのＭＲヘッドで検出される出力が大きくなりすぎて飽和状態となってしまう。また、再生出力を大きくするためには、２ｎＴｍ以上が好ましい。さらに、角形比が0.８０未満であると熱擾乱による記録減磁が起こる。Ｍｒｔ値は、より好ましくは２～３６ｎＴｍ（０．１６～２．９ｍｅｍｕ／cm^2）の範囲であり、角形比は、より好ましくは0.９０～0.９７の範囲である。

上層磁性層には従来公知の研磨材を添加することができる。これらの研磨材としては、α－アルミナ、β－アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α－酸化鉄、コランダム、人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素など、主としてモース硬度６以上のものが、単独でまたは組み合わせて使用される。これらの中でもアルミナは高硬度で少量の添加量でヘッドクリーニング効果に優れるため、特に好ましい。研磨材の平均粒径は、磁性層厚さにもよるが、好ましくは２０～４００ｎｍ、より好ましくは３０～３００ｎｍである。研磨材の添加量は、強磁性鉄系金属粉１００重量部に対して、好ましくは５～２０重量部、より好ましくは８～１８重量部である。

さらに、本発明磁気記録媒体における上層磁性層には、導電性向上と表面潤滑性向上を目的に従来公知のカーボンブラック（ＣＢ）を添加することができる。

このカーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等を使用できる。通常は粒径が５～２００ｎｍのカーボンブラックを使用するが、粒径１０～１００ｎｍのものが好ましく、粒径１０～５０ｎｍのものがさらに好ましい。粒径が１０ｎｍ未満になると、カーボンブラックの分散が難しく、１００ｎｍを超えると多量のカーボンブラックを添加することが必要になり、何れの場合も表面が粗くなり、出力低下の原因になる。カーボンブラックの添加量は、強磁性鉄系金属粉１００重量部に対して、好ましくは0.２～５重量部、より好ましくは0.５～４重量部である。

〈中層結合層〉

上層磁性層の直下、すなわち上層磁性層と下層非磁性層との間には、中層結合層を設ける。この中層結合層の厚みは、好ましくは１０ｎｍ以上５０ｎｍ未満、より好ましくは２０ｎｍ以上４０ｎｍ未満である。

中層結合層と上層磁性層との界面では、幅方向および長手方向で測定した界面における厚み変動の最大値（ＰＶｔ、ＰＶｍ）と前記上層磁性層厚みｄとの比（ＰＶｔ／ｄ）および（ＰＶｍ／ｄ）のいずれか一方が、0.５未満であることが好ましい。

中層結合層の乾燥厚みが１０ｎｍ未満では、通常、下層非磁性層と中層結合層との界面変動量の方がこの値より大きいために、中層結合層が下層非磁性層との界面変動を十分ならすことが困難になる。中層結合層の乾燥厚みが５０ｎｍ以上になると、ならし効果が飽和するのみならず、逆に上層磁性層が安定に中層非磁性層上に乗らなくなるからである。また、特許第２６６６８１０号公報によれば、中間層を設けなくても条件の最適化によって、界面変動の平均値Δｄと磁性層厚みｄ（本文のｔに相当する）および界面の標準偏差σに関して、Δｄ／ｄ≦0.５またはΔ≦0.２μｍを満たすことが出来ることが開示されているが、本文中の界面変動値ＰＶｔおよびＰＶｍは３×Δｄ、５×σに相当するので、中層結合層を設けることによって上記標記によればΔｄ／ｄ≦0.１７、σ≦0.０４μｍ相当の界面変動を達成出来ることになる。従って、本発明の技術によれば、特許第２６６８１０号公報で開示されている技術よりもはるかに界面変動の小さな磁性層が得られる。また界面変動値を最大値と最小値の差で表すことで、特異的な界面

の乱れを代表することになり、本文の値範囲の記録媒体を実現することで、突発的な電磁変換特性の劣化を排除することが出来る。

〈潤滑剤〉

下層非磁性層には上層磁性層と下層非磁性層に含まれる全粉体に対して0.５～5.０重量%の高級脂肪酸を含有させ、0.２～3.０重量%の高級脂肪酸のエステルを含有させると、ヘッドとの摩擦係数が小さくなるので好ましい。高級脂肪酸の添加量が0.５重量%未満では、摩擦係数低減効果が小さく、５．０重量%を超えると下層非磁性層が可塑化してしまい強靭性が失われるおそれがある。また、高級脂肪酸のエステルの添加量が0.２重量%未満では、摩擦係数低減効果小さく、3.０重量%を超えると磁性層への移入量が多すぎるため、テープとヘッドが貼り付く等の副作用を生じるおそれがある。

脂肪酸としては、炭素数１０以上の脂肪酸を用いるのが好ましい。炭素数１０以上の脂肪酸は、直鎖、分岐、シス・トランスなどの異性体のいずれでもよいが、潤滑性能にすぐれる直鎖型が好ましい。このような脂肪酸としては、たとえば、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸などが挙げられる。これらの中でも、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸などが好ましい。磁性層における脂肪酸の添加量は、下層非磁性層と磁性層の間で脂肪酸が移行するので、特に限定されるものではなく、磁性層と下層非磁性層を合わせた脂肪酸の添加量を上記の範囲にすればよい。下層非磁性層に脂肪酸を添加すれば、必ずしも磁性層に脂肪酸を添加しなくてもよい。

上層磁性層には、磁性粉末に対して0.５～3.０重量%の脂肪酸アミドを含有させ、0.２～3.０重量%の高級脂肪酸のエステルを含有させると、テープ走行時の摩擦係数が小さくなるので好ましい。脂肪酸アミドの添加量が0.５重量%未満ではヘッド／磁性層界面での直接接触が起りやすく焼付き防止効果が小さく、3.０重量%を超えるとブリードアウトしてしまいドロップアウトなどの欠陥が発生するおそれがある。また、高級脂肪酸のエステルの添加量が0.２重量%未満では摩擦係低減効果が小さく、3.０重量%を超えるとヘッドに貼り付く等の副作用を生じるおそれがあるためである。脂肪酸アミドとしては、パルミチン酸、ステアリン酸等の炭素数が１０以上の脂肪酸アミドが使用できる。なお、磁性層の潤滑剤

と下層非磁性層の潤滑剤の相互移動を排除するものではない。

〈結合剤等〉

下層非磁性層と上層磁性層とに使用する結合剤としては、例えば、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－無水マレイン酸共重合体、塩化ビニル－水酸基含有アルキルアクリレート共重合体、ニトロセルロースなどの中から選ばれる少なくとも１種と、ポリウレタン樹脂との組み合わせをあげることができる。中でも、塩化ビニル－水酸基含有アルキルアクリレート共重合体とポリウレタン樹脂を併用するのが好ましい。ポリウレタン樹脂には、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタンなどがある。

これらの結合剤は、上層磁性層では強磁性鉄系金属粉１００重量部に対して、また下層非磁性層では全非磁性粉末１００重量部に対して、それぞれ、７～５０重量部、好ましくは１０～３５重量部の範囲で用いることができる。特に、結合剤として、塩化ビニル系樹脂５～３０重量部と、ポリウレタン樹脂２～２０重量部とを、複合して用いるのが最も好ましい。

官能基として－ＣＯＯＨ、－SO_3 Ｍ、－ＯＳO_3 Ｍ、－Ｐ＝Ｏ（ＯＭ）$_3$、－Ｏ－Ｐ＝Ｏ（ＯＭ）$_2$〔これらの式中、Ｍは水素原子、アルカリ金属塩基又はアミン塩を示す〕、－ＯＨ、－NR_1 R_2、－N^+ R_3 R_4 R_5〔これらの式中、R_1、R_2、R_3、R_4 およびR_5は、相互に独立して、水素または炭化水素基を示す〕、またはエポキシ基を有する高分子からなる結合剤が使用される。このような結合剤を使用するのは、上述のように磁性粉等の分散性が向上するためである。２種以上の樹脂を併用する場合には、官能基の極性を一致させるのが好ましく、中でも－SO_3 Ｍ基同士の組み合わせが好ましい。

これらの結合剤とともに、結合剤中に含まれる官能基などと結合させて架橋する熱硬化性架橋剤を併用するのが望ましい。この熱硬化性架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどや、これらのイソシアネート類とトリメチロールプロパンなどの複

数個の水酸基を有するものとの反応生成物、上記イソシアネート類の縮合生成物などの各種のポリイソシアネートが好ましい。これらの架橋剤は、結合剤１００重量部に対して、通常１０～５０重量部、より好ましくは１５～３５重量部の割合で用いられる。

中層結合層を形成する結合剤には、有機溶剤可溶性樹脂と水溶性樹脂のいずれかを使用する。中層結合層の成分は実質的に高分子樹脂だけで構成される。但し、塗料の分散性を高める低分子の有機物及び電気伝導度調節用の無機物を、合計で３重量%以下添加することができる。

上記の有機溶剤可溶性樹脂としては、先に述べた下層非磁性層と上層磁性層とに使用されるものと同様に、塩化ビニル系樹脂とポリウレタン樹脂との組み合わせたものを使用することができる。具体的には、塩化ビニル樹脂として、塩化ビニル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルービニルアルコール共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルービニルアルコール共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、塩化ビニルー水酸基含有アルキルアクリレート共重合体、ニトロセルロースなどをあげることができる。またポリウレタン樹脂としては、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタンなどをあげることができる。特にこれらの結合剤は、全結合剤１００重量部に対して、塩化ビニル系樹脂５０～９５重量部と、ポリウレタン樹脂５～５０重量部とを、合せて用いるのが好ましい。

また、中層結合層においても、官能基として－ＣＯＯＨ、－SO_3 Ｍ、－ＯＳO_3 Ｍ、－Ｐ＝Ｏ（ＯＭ）$_3$、－Ｏ－Ｐ＝Ｏ（ＯＭ）$_2$〔これらの式中、Ｍは水素原子、アルカリ金属塩基又はアミン塩を示す〕、－ＯＨ、－NR_1 R_2、－N^+ R_3 R_4 R_5〔これらの式中、R_1、R_2、R_3、R_4 およびR_5 は、相互に独立して、水素または炭化水素基を示す〕、エポキシ基を有する、高分子からなる結合剤が使用される。このような結合剤を使用するのは、樹脂同士の分散性が向上するためである。２種以上の樹脂を併用する場合には、官能基の極性を一致させるのが好ましく、中でも－SO_3 Ｍ基同士の組み合わせが好ましい。

上記の有機溶剤可溶性樹脂を用いて中層結合層用塗料を調製するに当たっては、

溶媒として、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール類；酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類；グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサンなどのグリコールエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素類；N，N－ジメチルホルムアミド；ヘキサン等の有機溶剤を、単独で又は任意の比率で混合して使用できる。

先に述べたように、中層結合層を形成する結合剤としては水溶性樹脂を用いることもできる。このような水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、デンプン、ポリアクリル酸ソーダ、ポリメタクリル酸ソーダなどが挙げられる。溶剤としては水が使用される。また、他の溶剤として、エタノールやメチルエチルケトンなどを単独で若しくは水と混合して使用することができる。この場合には、アクリル酸系重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、脂肪酸アクリレート、グリセリン、ポリエチレングリコールなどの水溶性樹脂が使用される。更に、必要に応じて、$LiNO_3$、LiClなどの電気伝導度調節剤が併用される。

これらの有機溶剤及び水に可溶性の結合剤とともに、熱硬化性の架橋剤を併用することが望ましい。この架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどや、これらのイソシアネート類とトリメチロールプロパンなどの複数個の水酸基を有するものとの反応生成物、上記イソシアネート類の縮合生成物などの各種のポリイソシアネートが好ましい。これらの架橋剤は、結合剤１００重量部に対して、通常１０～５０重量部の割合で用いられる。より好ましくは１５～３５重量部である。

〈バックコート層〉

非磁性支持体の他方の面（表層塗布層形成面とは反対側の面）には、走行性向

上や帯電防止等を目的としてバックコート層を設けることができる。バックコート層の厚さは、２００～８００ｎｍが好ましい。この範囲が良いのは、２００ｎｍ未満では、走行性向上効果が不充分で、８００ｎｍを超えるとテープ全厚が厚くなり、１巻当たりの記録容量が小さくなるためである。バックコート層は、例えばグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、ダイ塗布など、従来公知の塗布方式で形成することができる。

バックコート層には、走行性向上や帯電防止等を目的に、通常はカーボンブラック（ＣＢ）を添加する。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等を使用できる。通常、小粒径カーボンブラックと大粒径カーボンブラックを使用する。小粒径カーボンとしては、粒径が５～２００ｎｍのものが使用されるが、粒径１０～１００ｎｍのものがより好ましい。粒径が１０ｎｍ未満になるとカーボンブラックの分散が難しく、粒径が１００ｎｍを超えると多量のカーボンブラックを添加することが必要になり、何れの場合も表面が粗くなり、磁性層への裏移り（エンボス）原因になる。粒径２００～４００ｎｍの大粒径カーボンを、小粒径カーボンブラック重量に対し５～１５重量%の割合で併用すると、表面も粗くならず、走行性向上効果も大きくなる。小粒径カーボンブラックと大粒径カーボンブラックの合計添加量は、バックコート層中の無機粉体重量を基準にして、好ましくは６０～９８重量%、より好ましくは７０～９５重量%である。バックコート層表面の中心線平均粗さＲａは、好ましくは3～１２ｎｍ、より好ましくは４～８ｎｍである。

また、バックコート層には、強度向上を目的に酸化鉄を添加するのが好ましい。添加する酸化鉄の粒径は、好ましくは１００～６００ｎｍ、より好ましくは２００～５００ｎｍである。酸化鉄の添加量は、無機粉体重量を基準にして、好ましくは２～４０重量%、より好ましくは５～３０重量%である。また、粒径が１００～６００ｎｍのアルミナを、無機粉体重量を基準にして0.５～５重量%添加すると、さらにバックコート層の強度が向上する。

〈製造方法〉

上層磁性層の直下に実質的に結合剤のみを含む中層結合層を設けることによって、上層磁性層の平均乾燥厚みを５～１００ｎｍの任意の厚みとし、界面変動を

小さくしながら、生産性良く形成することができる。ただし、この重層構成を得るに当たっては、中層結合層が湿潤状態にあるうちに上層磁性層を重畳して塗布する、いわゆるウェット・オン・ウェット同時重層塗布方式を用いる必要がある。その際、塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つのダイ塗布ヘッドにより、中層結合層と上層磁性層をほぼ同時に塗布する。塗布の安定性をあげるために、中層結合層に用いる溶媒の表面張力が、上層磁性層に用いる溶媒の表面張力より高いことが好ましい。表面張力の高い溶媒としてはシクロヘキサノン、ジオキサンなどがある。

更に、塗布時における上層磁性層用の塗布液と、中層結合層用の塗布液との剪断速度10^4 s^{-1}における上下層の粘度の比（中層結合層粘度対上層磁性層粘度）が３を超えるように調整することが好ましい。更にはこの比が５～１０の範囲にあることがより好ましい。このように調整した塗布液を同時重層塗布することによって、中層結合層と上層磁性層との、幅方向および／または長手方向で測定した界面における界面変動の最大値（ＰＶｔおよび／またはＰＶｍ）を、先に述べた特定の範囲に制御することができる。

非磁性支持体の一面に下層非磁性層と中層結合層と上層磁性層とを設けた三層構造の磁気記録媒体は、以下のような方法で実現できる。まず磁性塗料の塗布方式として一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、ダイ塗布装置等により下層を塗布し、乾燥、カレンダー処理する。その後に同時重層塗布装置により中層結合層と上層磁性層を塗布する。

また、三層を同時塗布することによって、上記のような三層構造の表層塗布層を作成することができる。この同時塗布方式には、初め下層非磁性層を塗布した後に湿潤状態で可及的速やかにその上に中層結合層と上層磁性層を同時塗布する、いわゆる逐次塗布方式と、塗布液通液スリットを三つ内蔵する一つのダイ塗布ヘッドにより、三層を同時に塗布する方式の２つがある。

表層塗布層を塗布・乾燥した後に、金属ロールによりカレンダー処理することで、中層結合層と上層磁性層との界面における厚み変動の抑制、上層磁性層厚みのバラツキの抑制といった効果を高めることができる。また、エポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチック製のロール

をカレンダーロールとして使用することもできる。カレンダー時の処理温度は、好ましくは７０℃以上、さらに好ましくは８０℃以上である。またカレンダー時の線圧力は、好ましくは１４７ｋＮ／ｍ（１５０kg／cm）、より好ましくは１９６ｋＮ／ｍ（２００kg／cm）以上であり、その速度は２０ｍ／分～７００ｍ／分の範囲である。８０℃以上の温度で２９４ｋＮ／ｍ（３００kg／cm）以上の線圧とすることにより、先に述べた効果を一層高めることができる。

中層結合層を設けない場合、カレンダー処理により上層磁性層の表面を平滑にすることは従来より可能であったが、その場合には上層磁性層と下層非磁性層との界面は平滑化できなかった。その結果、上層磁性層の表面は平滑で上層磁性層と下層非磁性層との界面はうねりを持っているために、それが上層磁性層の厚み変動として表れていた。本発明の中層結合層を設けると、本来塗布の際に下層非磁性層の表面のうねりをならす効果があるのに加えて、中間層はフィラー類を実質的に含まないので、加熱による変形自由度が高いために、カレンダー時には下層非磁性層のうねりの穴埋め効果が生じ上層磁性層を平滑化するとともに、上層磁性層、と中層結合層との界面も平滑になり、上層磁性層の厚み変動を極めて小さくすることができる。また、本発明の磁気記録媒体のように中層結合層を設けることで、同一のカレンダー条件でも上層磁性層の飽和磁束密度を高くし、表面粗さを小さくすることができる。

バックコート層は、表層塗布層の塗布とカレンダー処理の前、後又は間のいずれかの工程で塗布する。また表層塗布層とバックコート層の塗布、及びカレンダー処理の後、表層塗布層、バックコート層の硬化を促進するために、４０～８０℃のエージング処理を施してもよい。

下層非磁性層と中層結合層と上層磁性層とを積層してなる表層塗布層のヤング率は、非磁性支持体の長手方向と幅方向のヤング率の平均値の５０～２００％であることが好ましい。この範囲に表層塗布層のヤング率を制御すると、テープの耐久性が大きく、且つテープーヘッド間のタッチがよくなる。上記の比率は、７０～１８０％の範囲がより好ましく、８０～１６０％の範囲がさらに好ましい。表層塗布層のヤング率が、非磁性支持体の長手方向と幅方向のヤング率の平均値の５０％未満では、塗布膜の耐久性が小さくなり、２００％を超えるとテープー

ヘッド間のタッチが悪くなる。なお、本発明では上記表面塗布層のヤング率を制御する方法の一つとして、好ましくはカレンダー条件による制御法を用いることができる。

さらに、下層非磁性層のヤング率は、上層磁性層のヤング率の６０～９９％が好ましい。中層結合層のヤング率は、上層磁性層のヤング率の１０～６０％であることが好ましい。中層結合層と下層非磁性層の各ヤング率が磁性層のそれより低ければ、中層結合層と下層非磁性層が、カレンダー処理時に一種のクッションとしての機能を発揮する。

本発明の磁気記録媒体における表層塗布層面、及びその反対側のバックコート層面のステンレス鋼に対する動摩擦係数は、好ましくは0.５以下、より好ましくは0.３以下である。また表層塗布層の表面固有抵抗（ＪＩＳでいう表面抵抗率）は、10^4～10^{11}オーム／ｓｑ（ＪＩＳ表示では10^4～$10^{11}\Omega$）、バックコート層の表面電気抵抗は10^3～10^9オーム／ｓｑ（ＪＩＳ表示では10^3～$10^9\ \Omega$）が好ましい。前記の要領で作製した磁気記録媒体をテープカートリッジ（カセットともいう）に組み込んだ磁気テープカートリッジ（カセットテープ）は、１巻当たりの記録容量が大きく、信頼性も高く、コンピュータ等のデータバックアップ用テープとして、特に優れている。

（実施例）

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例における「部」は、特に断らない限り「重量部」を意味する。

実施例１

《上層磁性層用塗料成分》

（１）

・強磁性鉄系金属粉　１００部

（Ｃｏ／Ｆｅ：３０ａｔ％、Ｙ／（Ｆｅ＋Ｃｏ）：８ａｔ％、
Ａｌ／（Ｆｅ＋Ｃｏ）：５ｗｔ％、σｓ：１５５Ａ・m^2／kg、
Ｈｃ：１８８ｋＡ／ｍ、ｐＨ：9.5、平均長軸長：１００ｎｍ）

・塩化ビニルーヒドロキシプロピルアクリレート共重合体　１０部

（含有－SO_3 Ｎａ基：0.7×１０$^{-4}$当量／ｇ）

・ポリエステルポリウレタン樹脂　４部

（含有－SO_3 Ｎａ基：1.0×１０$^{-4}$当量／ｇ）

・α－アルミナ（平均粒径：0.２μｍ）　１５部

・カーボンブラック　２部

（平均粒径：７５ｎｍ、ＤＢＰ吸油量：７２cc／１００ｇ）

・メチルアシッドホスフェート　２部

・パルミチン酸アミド　1.５部

・ステアリン酸ｎ－ブチル　1.０部

・テトラヒドロフラン　６５部

・メチルエチルケトン　２４５部

・トルエン　８５部

（２）

・ポリイソシアネート　４部

・シクロヘキサノン　１６７部

《中層結合層用塗料成分》

（１）

・塩化ビニル共重合体　５０部

（含有－SO_3 Ｎａ基：0.7×１０$^{-4}$当量／ｇ）

・ポリエステルポリウレタン樹脂　２５部

（Ｔｇ：４０℃、含有－SO_3 Ｎａ基：１×１０$^{-4}$当量／ｇ）

・シクロヘキサノン　１２５部

・メチルエチルケトン　４０部

・トルエン　１０部

（２）

・ポリイソシアネート　２５部

・シクロヘキサノン　１０部

・メチルエチルケトン　１５部

・トルエン　１０部

《下層非磁性層用塗料成分》

（１）

・酸化鉄粉末（平均粒径：１１０×２０ｎｍ）　６８部

・アルミナ（α化率：５０％、平均粒径：７０ｎｍ）　８部

・カーボンブラック（平均粒径：２５ｎｍ）　２４部

・ステアリン酸　２部

・塩化ビニル共重合体　１０部

（含有－SO_3 Ｎａ基：0.7×10^{-4}当量／ｇ）

・ポリエステルポリウレタン樹脂　4.5部

（Ｔｇ：４０℃、含有－SO_3 Ｎａ基：1×10^{-4}当量／ｇ）

・シクロヘキサノン　２５部

・メチルエチルケトン　４０部

・トルエン　１０部

（２）

・ステアリン酸ブチル　１部

・シクロヘキサノン　７０部

・メチルエチルケトン　５０部

・トルエン　２０部

（３）

・ポリイソシアネート　4.5部

・シクロヘキサノン　１０部

・メチルエチルケトン　１５部

・トルエン　１０部

上記の上層磁性層用塗料成分（１）をニーダで混練したのち、直径0.5mmのジルコニアビーズを用いてサンドミルにより滞留時間を４５分として分散し、これに上層磁性層用塗料成分（２）を加え、撹拌・濾過・超音波分散後、上層磁性層用塗料とした。

これとは別に、上記の中層結合層用塗料成分（１）を撹拌の後、これに中層結合層用塗料成分（２）を加え、撹拌・濾過した後、中層結合層用塗料とした。

更にこれらとは別に、上記の下層非磁性層用塗料成分（１）をニーダで混練したのち、下層非磁性層用塗料成分（２）を加えて撹拌の後サンドミルで滞留時間を６０分として分散処理を行い、これに下層非磁性層用塗料成分（３）を加え、撹拌・濾過した後、下層非磁性層用塗料とした。

得られた下層非磁性層用塗料を、ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ６μｍ、長手方向のヤング率ＭＤ＝5.９ＧＰａ、幅方向のヤング率ＴＤ＝3.９ＧＰａ、東レ製）からなる非磁性支持体上に、乾燥・カレンダー処理後の厚さが１００ｎｍとなるように塗布し、９０℃でのカレンダー処理し、この下層非磁性層上に、さらに磁場配向処理、乾燥、カレンダー処理後の上層磁性層の厚さが６０ｎｍ、中層結合層の厚さが１０ｎｍとなるように、上記の上層磁性層用塗料と中層結合層を同時重層塗布し、磁場配向処理後、乾燥することにより、非磁性支持体の一面に下層非磁性層と中層結合層と上層磁性層とを積層してなる磁気シートを得た。

なお、磁場配向処理は、ドライヤ前にＮ－Ｎ対抗磁石（0.５Ｔ）を設置し、ドライヤ内で塗膜の指触乾燥位置の手前側７５cmからＮ－Ｎ対抗磁石（0.５Ｔ）を２基５０cm間隔で設置して行った。塗布速度は１００ｍ／分とした。

《バックコート層用塗料成分》

・カーボンブラック（平均粒径：２５ｎｍ）	８０部
・カーボンブラック（平均粒径：３７０ｎｍ）	１０部
・酸化鉄（平均粒径：４００ｎｍ）	１０部
・ニトロセルロース	４５部
・ポリエステルポリウレタン樹脂	３０部
（含有－SO_3 Ｎａ基：1.0×10^{-4}当量／ｇ）	
・シクロヘキサノン	２６０部
・トルエン	２６０部
・メチルエチルケトン	５２５部

上記バックコート層用塗料成分をサンドミルで滞留時間４５分として分散した後、ポリイソシアネート１５部を加えてバックコート層用塗料を調製し、濾過後、

上記で作製した磁気シートの他方の面（磁性層等が形成されている側とは反対側の面）に、乾燥、カレンダー処理後の厚みが５００ｎｍとなるように塗布し、乾燥した。このようにして得られた磁気シートを金属ロールからなる７段カレンダーを用いて、温度１００℃、線圧１４７Ｎ／mm（１５０kg／cm）の条件でカレンダー処理し、磁気シートをコアに巻いた状態で７０℃で７２時間エージングした後、１／２インチ幅に裁断し、これを２００ｍ／分で走行させながら上層磁性層表面に対してラッピングテープ研磨、ブレード研磨さらには表面拭き取りの後処理を行い、磁気テープを作製した。この時、ラッピングテープにはＫ１００００、ブレードには超硬刃、表面拭き取りには東レ社製トレシー（商品名）を用い、走行テンション0.２９Ｎ（３０ｇｆ）で処理を行った。上記のようにして得られた磁気テープを単リール型のカートリッジに組み込み、コンピュータ用の磁気テープカートリッジ（以下、単にコンピュータ用テープともいう）を作製した。

実施例２～４

中層用塗料の溶剤、上層用塗料と中層用塗料との粘度差（上層用塗料に用いる超音波分散機の条件変更）、下層の塗布方式、カレンダー温度の各条件を表１の条件に変更したことを除き、実施例１と同様にして実施例２～４のコンピュータ用テープを作製した。

比較例１～８：

上層磁性層の厚み（塗料吐出量により調整）、中層結合層の厚み（塗料吐出量により調整）、上層用塗料と中層用塗料との粘度差（上層用塗料に用いる超音波分散機の条件変更）、上層作成用の配向機の有り無し、下層の塗布方式、カレンダー温度の各条件を表１の条件に変更したことを除き、実施例１と同様にして比較例１～８のコンピュータ用テープを作製した。

表１

	磁性層厚み（nm）	中層結合層溶剤	中層厚み（nm）	塗料粘度比	下層塗布方式	配向機	カレンダー温度（℃）
実施例1	60	有機溶剤	10	3.3	遂次	有り	90
実施例2	60	有機溶剤	10	3.3	同時	有り	90
実施例3	60	有機溶剤	10	6.0	遂次	有り	90
実施例4	60	有機溶剤	10	6.0	遂次	有り	100
比較例1	200	無	無	無	遂次	有り	100
比較例2	60	無	無	無	遂次	有り	100
比較例3	200	無	無	無	同時	有り	90
比較例4	60	無	無	無	同時	有り	90
比較例5	60	有機溶剤	120	6.0	遂次	有り	90
比較例6	60	有機溶剤	10	6.0	遂次	無し	90
比較例7	200	有機溶剤	10	6.0	遂次	有り	90
比較例8	200	有機溶剤	120	6.0	遂次	有り	90

〈特性の評価〉

特性の評価は、以下のような方法で行った。磁気記録媒体を長手方向もしくは幅方向にわたって、フォーカストイオンビーム（ＦＩＢ）で断面加工し、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で倍率５０，０００で観察し、その写真撮影を行った。その後、上層磁性層と中層結合層の界面を目視判断して黒く縁取り、かつ上層磁性層表面も同様に黒く縁取りをした。この際、界面上に存在する無機フィラーは上層磁性層に含まれないとして縁取りを行った。その後ＯＰＴＩＭＡＳ社製の画像解析装置ＯＰＴＩＭＡＳ™で画像解析を行い、上層磁性層厚みの平均値を求めた。中層結合層の厚みの平均値も同様にして求めた。

上層磁性層と中層結合層との界面における、幅方向および長手方向の各界面変動の最大値ＰＶｔおよびＰＶｍは、以下のようにして測定した。長さ４μｍの視野中で、前記ふちどりをした上層磁性層と中層結合層の界面が形成する山の頂きと谷の底部のうち、厚さ方向に差が最大であるものを求める。この差を視野を変えて５ヵ所以上測定し、その幅方向および長手方向の平均値をそれぞれＰＶｔおよびＰＶｍとした。

上層磁性層表面の中心線平均粗さＲａは、光学式表面粗さ計（Zygo社製、型式Maxim・３Ｄ５７００）により、ミラウレンズを使用し、視野２５０×２５０μｍで１０点測定し、その平均値を採用した。磁気特性は磁気テープを所定寸法

に切り出し、東英工業製ＶＳＭを用いて外部磁場1.２７MA／m（１６ｋＯｅ）にて測定した。

テープの電磁変換特性測定には、ドラムテスターを用いた。ドラムテスターには電磁誘導型ヘッド（トラック幅２５μm、ギャップ0.２ミクロン）とMRヘッド（トラック幅８μm）を装着し、誘導型ヘッドで記録、MRヘッドで再生を行った。両ヘッドは回転ドラムに対して異なる場所に設置されており、両ヘッドを上下方向に操作することで、トラッキングを合わせることができる。磁気テープはカートリッジに巻き込んだ状態から適切な量を引き出して廃棄し、更に６０cmを切り出し、更に４mm幅に加工して回転ドラムの外周に巻き付けた。

ＰＷ５０は、ファンクションジェネレータにより波長１００００ｎｍつまり１０μmの矩形波を書き込み、MRヘッドの出力をデジタルオシロスコープに読み込んだ。この出力される孤立波の半値幅を長さに換算した値をＰＷ５０とし、リファレンスとして用いたＤＤＳ４テープの値に対する相対値を求めた。

出力及びノイズは、ファンクションジェネレータにより波長２００ｎｍつまり0.２μmの矩形波を書き込み、MRヘッドの出力をスペクトラムアナライザーに読み込んだ。0.２μmのキャリア値を媒体出力Ｃとした。また0.２μmの矩形波を書き込んだときに、記録波長0.２μm以上に相当するスペクトルの成分から、出力及びシステムノイズを差し引いた値の積分値をノイズ値Ｎとして用いた。更に両者の比をとってＣ／Ｎとし、ＣおよびＣ／Ｎともにリファレンスとして用いているＤＤＳ４テープの値との相対値を求めた。

以上の評価結果を表２に示す。

表２

	PVt/d	PVm/d	Ra (nm)	Br (T)	角型比	C (dB)	C/N (dB)	PW50
実施例1	0.43	0.49	4.0	0.31	0.85	-0.1	-0.1	32%
実施例2	0.35	0.35	4.0	0.31	0.85	0.1	0.1	38%
実施例3	0.26	0.30	4.0	0.31	0.85	0.1	2.3	35%
実施例4	0.26	0.26	2.9	0.31	0.85	1.9	4.1	33%
比較例1	0.30	0.30	4.0	0.35	0.85	0.0	-0.4	95%
比較例2	0.85	0.91	4.6	0.34	0.85	-0.5	-2.2	58%
比較例3	0.51	0.55	4.1	0.31	0.85	-0.2	-1.9	94%
比較例4	1.60	1.65	4.3	0.31	0.85	-0.9	-3.2	37%
比較例5	0.52	0.57	3.8	0.32	0.85	0.1	-0.4	38%
比較例6	0.51	0.51	4.4	0.22	0.69	-0.7	-1.4	46%
比較例7	0.07	0.07	4.1	0.31	0.85	0.0	1.1	105%
比較例8	0.49	0.51	3.9	0.31	0.85	0.5	-1.9	102%

表２に示す結果から明らかなように、実施例の磁気テープ（本発明品）は、比較例の磁気テープに比してＰＷ５０が狭いものであることが判る。Ｃ／Ｎが高い特に上層磁性層と中層結合層との界面が平滑になる実施例４と５の磁気テープでは、Ｃ／Ｎが高くなっている。

（発明の効果）

以上詳述した通り、本発明によれば、上層磁性層の厚みを小さくしたうえで、上層磁性層と直下の中層結合層との界面における界面変動を制御することができる。この薄膜かつ均一の磁性層により、狭いＰＷ５０値と高いＣ／Ｎを示す、電磁変換特性に優れた、コンピュータのデータバックアップ用テープ等として好適な磁気記録媒体が得られる。また、本発明によれば、記録密度および記録容量が一層高い磁気記録媒体が得られる。

請 求 の 範 囲

1． テープ状の非磁性支持体上に、非磁性粉末および結合剤を含有してなる下層非磁性層と、強磁性粉末および結合剤を含有してなる上層磁性層とを有する塗布型の磁気テープであって、

上層磁性層の直下に、実質的に結合剤のみを含む中層結合層が設けられており、

上層磁性層は、中層結合層が湿潤状態にあるうちに設けられたものであり、

上層磁性層の平均乾燥厚みｄが５ｎｍ以上１００ｎｍ以下であり、中層結合層の平均乾燥厚みが１０ｎｍ以上５０ｎｍ未満であり、上層磁性層の長手方向の角形比が0.８以上であることを特徴とする磁気テープ。

2． 幅方向に沿って測定した、上層磁性層と中層結合層との界面における界面変動の最大値をＰＶｔ、長手方向に沿って測定した、上層磁性層と中層結合層との界面における界面変動の最大値をＰＶｍとしたときに、このＰＶｔ、ＰＶｍと前記上層磁性層の平均乾燥厚みｄとの比（ＰＶｔ／ｄ）および（ＰＶｍ／ｄ）のいずれか一方が、0.５未満であるである、請求項１に記載の磁気テープ。

3． 中層結合層に用いられる結合剤は、有機溶剤または水に可溶性の有機高分子である、請求項２に記載の磁気テープ。

4． 中層結合層は、下層非磁性層が湿潤状態にあるうちに設けられたものである、請求項３記載の磁気テープ。

5． 中層結合層は、下層非磁性層の塗布乾燥後に設けられたものである、請求項３記載の磁気テープ。

6． 上層磁性層の表面の中心線平均粗さ（Ｒａ）が５ｎｍ以下である、請求項４または５に記載の磁気テープ。

7． 上層磁性層の残留磁束密度（Ｂｒ）が0.３Ｔ（３０００Ｇ）以上であることを特徴とする、請求項６に記載の磁気テープ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] G11B5/78, 5/738, 5/70, 5/842

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] G11B5/62-5/858

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-140807 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 17 May, 2002 (17.05.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
Y	JP 9-293229 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 November, 1997 (11.11.97), Full text; all drawings & US 5958565 A	1-7
Y	JP 8-30957 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 February, 1996 (02.02.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 October, 2003 (15.10.03)	Date of mailing of the international search report 28 October, 2003 (28.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08387

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-133636 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
Y	JP 2002-92847 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 29 March, 2002 (29.03.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
Y	JP 2-260231 A (Konica Corp.), 23 October, 1990 (23.10.90), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
Y	JP 61-139927 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 27 June, 1986 (27.06.86), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
Y	JP 63-164022 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 July, 1988 (07.07.88), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
Y	JP 48-98803 A (Eastman Kodak Co.), 14 December, 1973 (14.12.73), Full text; all drawings & GB 1417442 A	1-7
Y	JP 48-99233 A (Eastman Kodak Co.), 15 December, 1973 (15.12.73), Full text; all drawings & GB 1417442 A	1-7
A	JP 62-92132 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 April, 1987 (27.04.87), Full text; all drawings & US 4874633 A	1-7
A	JP 63-146209 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 January, 1988 (18.06.88), Full text; all drawings (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０８３８７

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ．７　Ｇ１１Ｂ５／７８，５／７３８，５／７０，５／８４２

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ．７　Ｇ１１Ｂ５／６２－５／８５８

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００２－１４０８０７　Ａ（日立マクセル株式会社） ２００２．０５．１７　全文、全図（ファミリーなし）	１－７
Ｙ	ＪＰ　９－２９３２２９　Ａ（富士写真フイルム株式会社） １９９７．１１．１１　全文、全図 & US 5958565 A	１－７
Ｙ	ＪＰ　８－３０９５７　Ａ（富士写真フイルム株式会社） １９９６．０２．０２　全文、全図（ファミリーなし）	１－７

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １５．１０．０３	国際調査報告の発送日 28.10.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員） 日下　善之　印　５Ｄ　３０４５ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５０

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００２－１３３６３６　Ａ（日立マクセル株式会社） ２００２．０５．１０　全文、全図（ファミリーなし）	１－７
Ｙ	ＪＰ　２００２－９２８４７　Ａ（日立マクセル株式会社） ２００２．０３．２９　全文、全図（ファミリーなし）	１－７
Ｙ	ＪＰ　２－２６０２３１　Ａ（コニカ株式会社） １９９０．１０．２３　全文、全図（ファミリーなし）	１－７
Ｙ	ＪＰ　６１－１３９９２７　Ａ（日立マクセル株式会社） １９８６．０６．２７　全文、全図（ファミリーなし）	１－７
Ｙ	ＪＰ　６３－１６４０２２　Ａ（富士写真フイルム株式会社） １９８８．０７．０７　全文、全図（ファミリーなし）	１－７
Ｙ	ＪＰ　４８－９８８０３　Ａ（ｲｰｽﾄﾏﾝ･ｺﾀﾞｯｸ･ｶﾝﾊﾟﾆｰ） １９７３．１２．１４　全文、全図 & GB 1417442 A	１－７
Ｙ	ＪＰ　４８－９９２３３　Ａ（ｲｰｽﾄﾏﾝ･ｺﾀﾞｯｸ･ｶﾝﾊﾟﾆｰ） １９７３．１２．１５　全文、全図 & GB 1417442 A	１－７
Ａ	ＪＰ　６２－９２１３２　Ａ（富士写真フイルム株式会社） １９８７．０４．２７　全文、全図 & US 4874633 A	１－７
Ａ	ＪＰ　６３－１４６２０９　Ａ（富士写真フイルム株式会社） １９８８．０６．１８　全文、全図（ファミリーなし）	１－７